N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 1990

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

M. POURCELOT Guy

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude des dérivés propargyliques, alléniques et acétyléniques des éléments de la colonne VIb.

Soutenue le 17 juin 1966 devant la Commission d'Examen

MM. NORMANT — Président
JULIA, CADIOT, CHODKIEWICZ — Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 1990

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

M. POURCELOT Guy

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude des dérivés propargyliques, alléniques et acétyléniques des éléments de la colonne VIb.

Soutenue le 17 juin 1966 devant la Commission d'Examen

MM. NORMANT — Président
JULIA, CADIOT, CHODKIEWICZ — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546023_0024

N° 509. — Dérivés propargyliques, alléniques et acétyléniques des éléments de la colonne VIb. Propriétés,

par Guy Pourcelot et Paul Cadiot.

(Laboratoire de recherche de chimie organique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 24.4.66.)

Les sulfones propargyliques, alléniques et acétyléniques sont préparées par oxydation des thioéthers correspondants. Les composés possédant un hydrogène acétylénique vrai se prêtent aux réactions d'hydroxyalcoylation et de carbonatation; leur hydratation permet d'obtenir les cétones méthylées. Les composés diacétyléniques ont été préparés en appliquant la réaction de Chodkiewicz aux composés propargyliques. Les alcools diacétyléniques résultant peuvent conduire, par décomposition en milieu basique, soit aux dérivés diacétyléniques vrais, soit aux dérivés méthylés par isomérisation prototropique dans le milieu réactionnel. Les propriétés physiques : spectres infrarouges, Raman et ultra-violets, chromatographie en phase gazeuse, ont été étudiées.

Les propriétés des composés propargyliques **1** et alléniques **2** des éléments de la colonne VI *b* (M = O, S, Se et Te) ont été assez peu étudiées. Par contre, les composés acétyléniques **3** dans lesquels l'hétéroatome porte la triple liaison ont fait l'objet de nombreuses publications ces quinze dernières années pour M = O et S; citons, en particulier, une importante mise au point de J.F. Arens en 1960 (1).

$$\underset{\mathbf{1}}{R-M-CH(R'')-C\equiv C-R'} \qquad \underset{\mathbf{2}}{R-M-C(R'')=C=CH-R'}$$

$$\underset{\mathbf{3}}{R-M-C\equiv C-CH_2R'}$$

L'isomérisation prototropique des composés **1** et **2** (M = O, S et Se) a été décrite dans un article précédent (2).

Les éthers propargyliques **1** (M = O) peuvent, sous l'influence de l'amidure de sodium, se transformer en énynes avec formation d'alcool (3, 4). Des propriétés herbicides et fongicides ont été signalées pour les thioéthers **1** (M = S) (5, 6).

Les éthers et thioéthers alléniques **2** (M = O et S) s'hydrolysent, en milieu acide, en aldéhydes et cétones α-éthyléniques (7, 8). Ces thioéthers alléniques réagissent sur les cétones et les halogénures d'alkyle en présence d'amidure de sodium dans l'amoniac liquide pour donner respectivement des alkylthio-1 allénylcarbinols (9) et thioéthers alléniques α-substitués (10). La transformation d'éthers alléniques en diènes conjugués a été signalée (24).

Stirling a étudié récemment l'isomérisation des sulfones propargyliques **1′** en sulfones alléniques **2′** et acétyléniques **3′** et l'addition de réactifs nucléophiles sur leur système insaturé.

Dans la série des composés diacétyléniques portant un hétéroatome M = O, S et Se signalons la préparation des composés R — S — C ≡ C — C ≡ C — S — R obtenus

par oxydation duplicative de R — S — C ≡ CH en présence de chlorure cuivreux (20). Un éther diacétylénique $C_2H_5OCH_2(C \equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$ a été préparé par la réaction de Chodkiewicz (21).

Les premiers résultats obtenus au Laboratoire sur les propriétés des composés propargyliques, alléniques et acétyléniques ont été publiés (11, 12, 15, 22, 23).

Oxydation des thioéthers en sulfones.

L'oxydation des thioéthers des types **1**, **2**, et **3** en sulfones correspondantes a été effectuée par l'eau oxygénée à 110 volumes à 90-100°. Cette méthode est rapide et donne de bons rendements. Schéma (I).

(I)

$$R - S - CH(R'') - C \equiv C - R' \quad \mathbf{1}$$

$\xrightarrow{H_2O_2}$ $R - SO_2 - CH(R'') - C \equiv C - R'$ **1'**

$$R - S - C(R'') = C = CH - R' \quad \mathbf{2}$$

$\xrightarrow{H_2O_2}$ $R - SO_2 - C(R'') = C = CHR'$ **2'**

$$R - S - C \equiv C - CH_2 - R' \quad \mathbf{3}$$

$\xrightarrow{H_2O_2}$ $R - SO_2 - C \equiv C - CH_2 - R'$ **3'**

Les principales sulfones obtenues sont groupées dans le tableau I.

Nous avons, dès 1961, (12, 15), étudié l'addition des amines primaires et secondaires aliphatiques sur le système de liaisons multiples des sulfones **1'** et **3'**. Il se forme la même sulfone α-éthylénique β-aminée selon l'équation (II).

(II) $R - SO_2CH_2 - C \equiv CH$ (**1'** $R' = R'' = H$) $\xrightarrow{R_1 - NH - R_2}$ $R - SO_2CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - N\langle^{R_1}_{R_2}$ **4**

$\xleftarrow{R_1 - NH - R_2}$ $R - SO_2C \equiv C - CH_3$ **3'**

Dans le cas de la sulfone propargylique **1'** il y a, sous l'influence de l'amine, isomérisation préalable à l'addition.

L'addition sur les sulfones substituées **1'** et **3'** ne permet pas de déterminer d'une façon certaine la configuration de la double liaison de la sulfone 4. Par contre, l'addition de l'éthylamine sur la phényl-éthynyl sulfone préparée selon (27), a permis d'observer une constante de couplage J_{H-H} entre les protons vinyliques, de l'ordre de 12,5 Hz correspondant à une configuration trans de la double liaison qui élimine la formation d'une chélation entre $SO_2 \ldots H - N\langle$.

La configuration de la sulfone **4** est également exclusivement trans lorsque l'amine est secondaire (pipéridine) mais se présente comme un mélange cis et trans lorsque l'amine est primaire (éthylamine). (Résultats résumés dans le tableau II).

La spectroscopie infrarouge et le dosage de l'hydrogène acétylénique vrai dans le cas des sulfones **1'** ($R' = H$) ont permis de confirmer la structure des sulfones. Une

TABLEAU I

Composés	F°	Eb°/mm	Rdt %
1 $C_6H_5SO_2CH_2C \equiv CH$	93		86
2 $C_2H_5SO_2CH_2C \equiv CH$		90-93/10^{-3} env.	42
3 $C_6H_5SO_2CH(CH_3)C \equiv CH$	68		67
4 $(CH_3)_3CSO_2CH_2C \equiv CH$	98		75
5 $CH_3(CH_2)_{11}SO_2CH_2C \equiv CH$	52		70
6 $C_6H_5CH_2SO_2CH_2C \equiv CH$	109		75
7 $HC \equiv CCH_2SO_2CH_2C \equiv CH$	97		70
8 $C_6H_5SO_2CH_2C \equiv CCH_3$	62		72
9 $C_6H_5SO_2CH_2C \equiv CC_6H_5$	116		65,5
10 $C_6H_5SO_2CH_2C \equiv CCH_2SO_2C_6H_5$	158		67
11 $C_6H_5SO_2CH = C = CH_2$	43 (*a*)		72
12 $C_6H_5SO_2C(CH_3) = C = CH_2$		117-120/10^{-3} env.	36
13 $C_6H_5SO_2C \equiv CCH_3$	69 (*b*)		73
14 $C_2H_5SO_2C \equiv CCH_3$		93-96/10^{-3} env.	37
15 $CH_3(CH_2)_{11}SO_2C \equiv CCH_3$	44		81,5

(*a*) (14) 44-45; (*b*) (13) 68,5-69,5.

TABLEAU II

Composés	F°	Rdt %	% *cis*	% *trans*	$-CH = C - N\langle$ (*b*) δ 1 2 en ppm
16 $C_6H_5SO_2CH = C(CH_3)NHC_2H_5$	89	83	55	45	H_1 4,98 (*trans*) 4,55 (*cis*)
17 $C_6H_5SO_2CH = C(CH_3)NC_5H_{10}$ (*a*)	97	60	0	100	H_1 5,20
18 $C_6H_5SO_2CH = CHNHC_2H_5$	98	84	0	100	H_1 5,05 H_2 7,41 (*c*)

(*a*) A partir de la pipéridine; (*b*) en solution dans $CDCl_3$, appareil Varian A 60; (*c*) déterminé par double résonance. (TMS comme référence interne.)

preuve supplémentaire repose sur leur hydrogénation en sulfones saturées déjà décrites.

$$C_6H_5SO_2CH_2C\equiv CH \xrightarrow[Pd/CO_3Ca]{2\ H_2} C_6H_5SO_2CH_2CH_2CH_3$$
F 93° F 44°

(III)
$$\xleftarrow{(13)\ 2\ H_2} C_6H_5SO_2C\equiv C-CH_3$$
F 69°

Propriétés de l'hydrogène acétylénique vrai des composés du type **1** *(R' = H M = O, S et Se) et des thioéthers du type* **7**.

Les dosages de l'hydrogène acétylénique vrai par les méthodes classiques (25) au nitrate d'argent et à l'iodomercurate sont applicables aux composés **1** pour M = O, S et Se, et aux composés **7**. Dans le cas où M = Te, si le dosage par l'iodomercurate conduit à des résultats par excès, la méthode au nitrate peut être appliquée et confirme les dosages donnés par RMN.

Les sulfones du type **1'** $RSO_2CH(R'')C\equiv CH$ se dosent par la méthode au nitrate d'argent en présence de rouge de méthyle.

Les composés du type **1** se condensent facilement avec les cétones par la méthode magnésienne pour fournir les alcools **5** correspondants.

$$R-M-CH(R'')-C\equiv C-MgBr + O=C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$
1 M = S et Se R'' = H

(IV)
$$\longrightarrow R-M-CH(R'')-C\equiv C-C(OH)\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$
5

Parallèlement les alcools du type **6** dans lesquels la triple liaison est fixée directement sur l'atome de soufre ont été préparés par condensation des thioéthers du type **7** sur les cétones en présence de potasse sèche. Cette méthode donne de bons rendements lorsque R = C_2H_5 mais dans le cas où R = C_6H_5, il est préférable d'employer la méthode magnésienne.

$$R-S-C\equiv CH + O=C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$
7

(V)
$$\xrightarrow{KOH\ sèche} R-S-C\equiv C-C(OH)\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$
6

Certains alcools du type **6** ont été préparés par la méthode magnésienne (16, 20) et par coupure par un agent alcalin d'un dialkylthio-1,2 éthylène (28, 29).

Les thioéthers **7** ont été beaucoup étudiés ces dernières années (1); au laboratoire le schéma réactionnel suivant, en deux étapes, a été utilisé pour leur préparation.

1re étape: action d'un thiolate sur le bromure de vinyle (17).

$$R-S-Na + BrCH=CH_2 \xrightarrow[40\ heures]{100\ à\ 135°} R-S-CH=CH_2$$

La température à laquelle est conduite la réaction varie avec le radical R et ne doit pas être dépassée, la formation de diaryl ou dialkylthio-1,2 éthane devenant alors prépondérante.

2e étape:

$$R-S-CH=CH_2 \xrightarrow[-10°]{Br_2} [R-S-CHBr-CH_2Br]$$
$$\xrightarrow[NH_2Na\ -\ 40°]{-2\ BrH} R-S-C\equiv CH$$

TABLEAU III

R — S — CH = CH_2					R — S — C ≡ CH			
R	T°	Rdt %	Eb°/mm	Litt.	R	Rdt %	Eb°/mm	Litt.
19 C_2H_5 —	100	61	92/760	(16) 91/760	21 C_2H_5 —	68	93/760	(16) 92/760
20 C_6H_5 —	135	86	82/3	(18) 94/25	22 C_6H_5 —	76	48/0,8	(13) 78,5/7

TABLEAU IV

R	R_1	R_2	M	Constantes	Rdt %
Alcools du type 5.					
23 C_6H_5 —	C_6H_5 —	*p*.$NO_2C_6H_4$ —	S	F = 81°	86
24 C_6H_5 —	CH_3 —	CH_3 —	S	Eb/10^{-2} = 92°	57
25 C_2H_5 —	CH_3 —	CH_3 —	S	Eb/0,7 = 77°	65,5
26 C_2H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	S	F = 46,5°	54
27 C_6H_5 —	C_6H_4	C_6H_4	S	F = 74°	44
28 C_6H_5 —	CH_3 —	CH_3 —	Se	Eb/1 = 128°	71
Alcools du type 6.					
29 C_2H_5 —	CH_3 —	CH_3 —		Eb/15 = 94° (*a*)	83
30 C_2H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_5 —		Eb/10^{-3} = 160°	73
31 C_2H_5 —	*p*.BrC_6H_4 —	*p*.BrC_6H_4 —		F = 72°	51
32 C_2H_5 —	C_6H_4	C_6H_4		Eb/10^{-3} = 178°	63
33 C_2H_5 —	$C_{27}H_{28}$ (anthrafuchsone)			F = 186°	63
34 C_6H_5 — (*b*)	CH_3 —	CH_3 —		Eb/10^{-2} = 90°	50

(*a*) (16) Eb/10 : = 90°; (*b*) méthode magnésienne.

La bromuration est effectuée dans le mélange éther-pentane sec et le composé dibromé obtenu, non isolé, est versé directement dans une solution d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Les rendements à partir du thiol de départ atteignent 60 % (tableau III). Cette méthode de débromhydratation directe, très rapide et très rentable offre donc un avantage sur les méthodes classiques dans lesquelles le monobromé éthylénique intermédiaire est isolé.

Les alcools du type **5** et **6** ont été groupés dans le tableau IV.

La carbonatation des dérivés magnésiens des composés du type **1** fournit les acides **8**.

$$R-S-CH(R'')-C\equiv C-Mg-X \xrightarrow{CO_2} R-S-CH(R'')-C\equiv C-CO_2MgX$$

(VI) **1** $R' = R'' = H$, $M = S$

$$\xrightarrow{H_2O} R-S-CH(R'')-C\equiv C-CO_2H$$

8

L'hydratation de ces composés **1** permet d'obtenir les cétones méthylées **9** correspondantes.

$$R-S-CH(R'')-C\equiv CH$$

(VII) **1** $R' = R'' = H$, $M = S$

$$\xrightarrow[H^+Hg^{++}]{H_2O} R-S-CH(R'')-CO-CH_3$$

9

Lorsque M = Se, cette réaction conduit surtout à du diphényldisélénure (F° 62).

Les composés **8** et **9** obtenus sont groupés dans le tableau V.

TABLEAU V

Composés	F°	Rdt %
35 $C_6H_5SCH_2C\equiv CCOOH$	72	42
36 $(CH_3)_3CSCH_2C\equiv CCOOH$	63	50
37 $C_6H_5SCH_2COCH_3$ (19)	37,5	70
38 $CH_3(CH_2)_{11}SCH_2COCH_3$	32	67

(19) F = 35°.

Composés diacétyléniques.

La réaction de Chodkiewciz a été appliquée aux composés propargyliques **1** ($R'' = R' = H$). Le couple de réactif à mettre en jeu varie avec la nature de M.

Pour M = O, la réaction de double échange entre l'éther propargylique **1** et un bromé-1 acétylénique en présence de sel cuivreux conduit à l'éther diacétylénique **10**

$$R-O-CH_2C\equiv CH + BrC\equiv C-R'$$

1

(VIII) $\xrightarrow[(C_2H_5NH_2)]{Cu^+} R-O-CH_2(C\equiv C)_2-R'$

10

Alors que pour M = S, l'insolubilité du sel cuivreux du thioéther conduit à adopter le couple réactionnel suivant :

$$R-S-CH_2C\equiv CBr + HC\equiv C-R'$$

11

(IX) $\xrightarrow[(C_2H_5NH_2)]{Cu^+} R-S-CH_2(C\equiv C)_2-R'$

12

Le thioéther bromé **11** est obtenu par action du dibromo-1,3 propyne sur les thiolates correspondants selon l'équation X.

(X) $R-S-Na + BrCH_2C\equiv CBr \longrightarrow R-S-CH_2C\equiv CBr$

11

La réaction de Strauss et Kolleck provoque l'oxydation concurrente de l'atome de soufre dans les composés **1** (M = S).

La décomposition thermique sous vide, en présence de traces de bases (KOH sèche, phénates alcalins...) des alcools diacétyléniques **13** fournit les composés diacétyléniques **14** pour M = O. Pour M = S les analogues **14** se transforment par prototropie sous l'influence du milieu basique en diacétyléniques substitués **15**.

$$R-M-CH_2(C\equiv C)_2C(CH_3)(CH_3)(HO)$$

13

$$\longrightarrow R-M-CH_2C\equiv C-C\equiv CH$$

14

$$\longrightarrow R-M-(C\equiv C)_2-CH_3$$

15

Les composés obtenus sont groupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Composés	Eb°/	Rdt %	λ_{max} mμ ($\varepsilon\ 10^{-3}$) (**)
39 $C_2H_5SCH_2C\equiv CBr$	48/2	36	
40 $C_6H_5SCH_2C\equiv CBr$	98/0,5	35	
41 $C_2H_5SCH_2(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	100-103/10^{-3}	70	233 (1,4)-247 (1,6)-261 (1,2)
42 $C_6H_5SCH_2(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	130-135/10^{-3}	82	236 (6,6)-247 (6,6)-262 (3,5)
43 $C_6H_5OCH_2(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	110/10^{-2}	68	244 (1,0)-263 (1,2)-270 (1,5)-276 (1,3)
44 $C_2H_5SCH_2(C\equiv C)_2C_6H_5$	113-116/10^{-3}	78	247 (8,5)-260 (16,1)-275 (21,7)-292 (18,0)
45 $C_2H_5SOCH_2(C\equiv C)_2C_6H_5$ (*)	F 67°	62	247 (8,1)-260 (13,1)-275 (19,0)-292 (15,4)
46 $C_2H_5S(C\equiv C)_2CH_3$	62/3	67	242 (1,4)-253 (1,3)-268 (1,2)-284 (0,84)
47 $C_6H_5S(C\equiv C)_2CH_3$	65-68/10^{-3}	55	248 (13,8)-261 (8,7)-275 (6,0)-294 (4,3)
48 $C_2H_5OCH_2C\equiv C-C\equiv CH$	45/20	68	228 (1,1)-240 (1,3)-254 (1,4)

(*) Obtenu par oxydation du thioéther correspondant.
(**) En solution dans l'alcool éthylique. Appareil Perkin-Elmer 137.

Chromatographie en phase gazeuse.

La séparation du mélange des trois isomères

$RMCH(R'')C \equiv CR'$, $RMC(R'') = C = CHR'$

et $RMC \equiv CCH_2R'$ ($R'' = H$);

auquel il faut ajouter l'isomère à structure inversée $RMC(R') = C = CHR''$ (2), est effectuée sur des colonnes contenant une phase stationnaire dont la nature dépend de celle de l'hétéroatome M et des radicaux R, R'...

Les différentes colonnes utilisées ainsi que les conditions opératoires employées sont rassemblées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Colonnes	T°	Composés	Temps de rét. (s)	Composés	Temps de rét. (s)
Silicones SE 30 17 % sur célite (*a*) ..	195	$C_6H_5SCH_2C \equiv CH$ $C_6H_5SCH = C = CH_2$	540 643	$C_6H_5SC \equiv CCH_3$ tétraline (*c*)	734 418
Silicones SE 30 17 % sur célite (*a*) ..	195	$C_6H_5SeCH_2C \equiv CH$ $C_6H_5SeCH = C = CH_2$	714 836	$C_6H_5SeC \equiv CCH_3$ tétraline (*c*)	928 418
Carbowax 4 000 15 % sur célite (*a*) ..	123	$C_2H_5SCH_2C \equiv CH$ $C_2H_5SCH = C = CH_2$	765 561	$C_2H_5SC \equiv CCH_3$ éthylbenzène (*c*)	663 459
Tricyanoéthoxypropane 20 % sur célite (*a*)	180	$C_6H_5OCH_2C \equiv CH$ $C_6H_5OCH = C = CH_2$	1 010 590	tétraline (*c*)	408
Tricyanoéthoxypropane 20 % sur chrom. W (*b*)	150	$C_6H_5SCH_2C \equiv CCH_3$ $C_6H_5SCH = C = CHCH_3$	847 510	$C_6H_5SC \equiv CCH_2CH_3$	561
Diéthylèneglycolsuccinate 20 % sur chrom. W (*b*)	190	$C_6H_5SCH_2C \equiv CCH_3$ $C_6H_5SCH = C = CHCH_3$	928 602	$C_6H_5SC \equiv CCH_2CH_3$ $C_6H_5SCH(CH_3)C \equiv CH$ $C_6H_5SC(CH_3) = C = CH_2$	602 510 400
Diéthylèneglycolsuccinate 20 % sur chrom. W (*b*)	180	$C_6H_5OCH_2C \equiv CCH_3$ $C_6H_5OCH = C = CHCH_3$	530 694	$C_6H_5OCH(CH_3)C \equiv CH$	255

(*a*) Appareil Prolabo colonne 6 × 8 mm, longueur 4,50 m. Gaz vecteur : hydrogène, débit : 1,8 l/h.
(*b*) Appareil Aerograph 202 colonne 0,25", longueur 15'. Gaz vecteur hélium, débit 4 l/h.
(*c*) Étalon interne.

TABLEAU VIII

Infrarouge ν cm^{-1}.

	$-C \equiv C-$	$\equiv C-H$	$-OH$		$\rangle C = C = C \langle$
$-M-\underset{\vert}{C}-C \equiv CH$	2 120 m	3 300 tF		$-O-\underset{\vert}{C} = C = CH_2$	1 970 tF
$-O-\underset{\vert}{C} \equiv C-CH_3$	2 290 F			$-S-\underset{\vert}{C} = C = CH_2$	1 950 tF
$-S-C \equiv C-CH_3$	abs.			$-S-\underset{\vert}{C} = C = CH-CH_3$ ...	1 950 m
$-Se-C \equiv C-CH_3$	2 180 F			$-SO_2\underset{\vert}{C} = C = CH_2$	1 950 tF
$-S-C \equiv C-\underset{\vert}{C}(OH)$	2 170 F		3 330	$-Se-\underset{\vert}{C} = C = CH_2$	1 950 tF
$-M-CH_2-C \equiv C-\underset{\vert}{C}(OH)$	2 220 tf		3 400	$-Te-\underset{\vert}{C} = C = CH_2$	1 940 tF
$-M-CH_2-(C \equiv C)_2-\underset{\vert}{C}(OH)$	2 250 m		3 400	$-Te-\underset{\vert}{C} = C = CH-CH_3$ ..	1 940 m
$-SO_2-\underset{\vert}{C}-C \equiv CH$	2 140 m	3 270 tF			
$-SO_2-\underset{\vert}{C} \equiv C-CH_3$	2 200 tF				$-C \equiv C-C \equiv C-$
$-SO_2-\underset{\vert}{C}-C \equiv C-$	2 240 F			$-S-C \equiv C-C \equiv C-$	2 030 f 2 120 F 2 180 f 2 220 F

TABLEAU VIII (suite)

Raman ν cm^{-1}.

	— C ≡ C —		— C ≡ C —
$C_6H_5OCH_2C \equiv CCH_2OC_6H_5$	2 233	— S — C — C ≡ CH	2 115 à 2 118
$C_2H_5SCH_2C \equiv CCH_2SC_2H_5$	2 238	$C_6H_5SC \equiv CCH_3$	2 215
$C_6H_5SCH_2C \equiv CCH_2SC_6H_5$	2 215	$C_2H_5SC \equiv CCH_3$	2 200
$C_6H_5SeCH_2C \equiv CCH_2SeC_6H_5$	2 232		

f : faible, tf : très faible, m : moyen, F : forte, tF : très forte.
M = O, S, Se et Te pour les produits étudiés.

Spectrographie infrarouge et Raman.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur les liquides purs et en pastilles de KBr pour les produits solides.

La nature du radical R porté par l'hétéroatome n'a pas, à la précision de l'appareil près, d'influence sur l'absorption infrarouge.

Les valeurs moyennes observées sont portées dans le tableau VIII.

Toutes les sulfones présentent en outre les bandes fortes du groupe SO_2 à 1 160 et 1 330 cm^{-1}.

L'absorption infrarouge de certains produits particuliers est mentionnée dans la partie expérimentale.

Partie expérimentale.

Les points de fusion des produits cristallisés ont été pris au bloc Kofler.

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237 à réseau (ν cm^{-1} ± 10 cm^{-1}), les spectres Raman sur un appareil Hilger-Watts (ν cm^{-1} ± 2).

La pureté par dosage de la fonction acétylénique vrai a été notée C ≡ CH %.

Sulfones.

Phényl-(propyne-2 yl-1) sulfone **1**.

Une solution de 7,4 g (0,05 mole de phénylthio-1 propyne-2 dans 25 cm^3 d'acide acétique glacial et 35 cm^3 d'eau oxygénée à 110 volumes est portée pendant 30 minutes à 90-100°. Après retour à température ambiante, un égal volume d'eau est ajouté, la sulfone cristalline ou est extraite à l'éther.

F = 93° (essence); poids = 7,8 g;
Rdt = 86 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_9H_8O_2S$: Calc. % : 59,98 H 4,48 S 17,79
Tr. : 60,0 4,3 17,9.

Ethyl-((propyne-2 yl-1) sulfone **2**.

Opération à partir de 8 g (0,08 mole) d'éthylthio-1 propyne-2. Après retour à température ambiante 10 g de MnO_2 sont ajoutés à la solution de manière à détruire l'excès de H_2O_2. L'eau et l'acide acétique sont chassés sous vide. Le résidu est repris par l'éther anhydre et filtré. Le filtrat est séché puis distillé.

Eb/10^{-3} env. = 90-93°; poids = 4,4 g;
Rdt = 42 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_5H_8O_2S$: Calc. % : C 45,44 H 6,10 S 24,25
Tr. : 45,5 6,1 24,1.

Phényl-(butyne-1 yl-3) sulfone **3**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 1,62 g (0,01 mole) de phénylthio-3 butyne.

F = 68° (essence); poids = 1,35 g;
Rdt = 67 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_{10}H_{10}O_2S$: Calc. % : C 61,80 H 5,20 S 16,50
Tr. : 61,7 5,0 16,2.

t-butyl-(propyne-2 yl-1) sulfone **4**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 1,3 (0,01 mole) de terbutylthio-1 propyne-2.

F = 98° (essence); poids = 1,2 g;
Rdt = 75 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_7H_{12}O_2S$: Calc. % : C 52,47 H 7,55 S 20,02
Tr. : 52,5 7,5 20,2.

Lauroyl-(propyne-2 yl-1) sulfone **5**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 2,4 g de laurylthio-1 propyne-2.

F = 52° (eau-acide acétique 1 : 1); poids = 1,9 g;
Rdt = 70 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_{15}H_{28}O_2S$: Calc. % : C 66,13 H 10,36 S 11,77
Tr. : 66,2 10,2 11,9.

Benzyl-(propyne-2 yl-1) sulfone **6**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 1,62 g (0,01 mole) de benzylthio-1 propyne-2.

F = 109° (essence); poids = 1,45 g;
Rdt = 75 %; C ≡ CH = 100 %.

Analyse $C_{10}H_{10}O_2S$: Calc. % : C 61,80 H 5,19 S 16,50
Tr. : 62,2 5,3 17,4.

Bis (propyne-2 yl-1) sulfone **7**.

Mode opératoire identique à partir de 11 g de (0,1 mole) de bis propyne-2 thioéther.

F = 99° (alcool); poids = 10 g; Rdt = 70 %.

Le dosage habituel de la fonction — C ≡ CH n'est pas reproductible.

Analyse $C_6H_6O_2S$: Calc. % : C 50,69 H 4,26 S 22,55
Tr. : 50,8 4,3 21,8.

Phényl-(butyne-2 yl-1) sulfone **8**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 1,62 g (0,01 mole) de phénylthio-1 butyne-2.

F = 62° (essence); poids = 1,36 g; Rdt = 70 %.

Analyse $C_{10}H_{10}O_2S$: Calc. % : C 61,80 H 5,20 S 16,50
Tr. : 61,7 5,0 16,6.

Phényl-(phényl-1 propyne-1 yl-3) sulfone **9**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 2,3 g (0,01 mole) de phénylthio-1 phényl-3 propyne-1.

F = 116° (eau-acide acétique 1 : 1);
poids = 1,7 g; Rdt = 65,5 %.

Analyse $C_{15}H_{12}O_2S$: Calc. % : C 70,28 H 4,73 S 12,51
Tr. : 70,2 4,7 12,3.

Di-benzénesulfonyl-1,4 butyne-2 **10**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 2,7 g (0,01 mole) de di-(phénylthio) 1-4 butyne-2.
F = 158° (essence); poids = 2,3 g; Rdt = 67 %.

Analyse $C_{16}H_{14}O_4S_2$: Calc. %: C 57,45 H 4,24 S 19,17
Tr. : 57,3 4,3 19,0.

Phényl-propadiényl sulfone **11**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 1,48 g (0,01 mole) de phénylthio-propadiène.
F = 43° (essence); poids = 1,3 g; Rdt = 72 %.

Phényl-(butadiènyl-2,3 yl-2) sulfone **12**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 2,2 g (0,0136 mole) de phénylthio-2 butadiène-2,3.
Eb/10^{-3} env. = 117-120°; poids = 0,95 g; Rdt = 36 %.

Analyse $C_{10}H_{10}O_2S$: Calc. %: C 61,80 H 5,20
Tr. : 60,5 5,2.

Phényl-(propyne-1 yl-1) sulfone **13**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 4,5 g (0,03 mole) de phénylthio-1 propyne-1.
F = 69° (essence); poids = 5,1 g; Rdt = 92 %.

Ethyl-(propyne-1 yl-1) sulfone **14**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 8 g (0,08 mole) d'éthylthio-1 propyne-1.
Eb/10^{-3} env. = 93-96°; poids = 3,9 g; Rdt = 37 %.

Analyse $C_5H_8O_2S$: Calc. %: C 45,44 H 6,10 S 24,25
Tr. : 45,6 6,1 23,9.

Lauroyl-(propyne-1 yl-1) sulfone **15**.

Mode opératoire identique à 1 à partir de 2,4 g (0,01 mole) de laurylthio-1 propyne-1.
F = 44° (eau-acide acétique 1 : 4);
poids = 2,2 g; Rdt = 81,5 %.

Analyse $C_{15}H_{28}O_2S$: Calc. %: C 66,13 H 10,36 S 11,77
Tr. : 66,2 10,3 11,6.

Phényl-propyl sulfone.

0,360 g de phényl-(propyne-2 yl-1) sulfone en solution dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre sont hydrogénés en présence de palladium sur support de carbonate de calcium. La durée de l'hydrogénation complète est de 90 minutes. La solution est essorée et le solvant chassé.
F = 44° (13) 44-45; poids = 0,215 g; Rdt = 58 %.

Phényl-(N-éthylamino-2 propène-1 yl-1) sulfone **16**.

1° 4 cm³ d'une solution aqueuse d'éthylamine à 30 % sont ajoutés goutte à goutte à 0,36 g (0,002 mole) de phényl-(propyne-2 yl-1) sulfone dissous dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne. L'effet thermique dissipé, le mélange réactionnel est extrait à l'éther après addition de 30 cm³ d'eau.
F = 89° (essence); poids = 0,357 g; Rdt = 83 %.

Analyse $C_{11}H_{15}NO_2S$:

Calc. %: C 58,64 H 6,71 S 14,23 N 6,22
Tr. : 58,6 6,6 14,3 6,2.

IR : ν cm⁻¹ 3 350 (—N — H) et 1 610 (— C = C —).
2° Opération identique à partir de 0,9 g (0,005 mole) de phényl-(propyne-1 yl-1) sulfone.
Point de fusion de mélange avec 16 (1°) : 89.
Le spectre infrarouge est superposable à celui de 16 (1°).

Phényl-(N-pipéridyl-2 propène-1 yl-1) sulfone **17**.

1° Mode opératoire identique à 16 à partir de 0,5 g de pipéridine et 0,9 g (0,005 mole) de phényl-(propyne-1 yl-1) sulfone.
F = 97° (essence) ;poids = 0,8 g; Rdt = 60 %.

Analyse $C_{14}H_{18}NO_2S$:

Calc. %: C 63,40 H 7,22 S 12,08 N 5,28
Tr. : 63,4 7,2 11,9 5,3.

IR : ν cm⁻¹ 1 600 (—C = C —).
2° Opération à partir de 0,9 g (0,005 mole) de phényl-(propyne-2 yl-1) sulfone.
F = 97° (essence); poids = 0,6 g; Rdt = 50 %.
Point de fusion de mélange avec 17 (1°) : 97.
Le spectre infrarouge est superposable à celui de 17 (1°).

Phenyl-(N-éthylamino-2 éthylène yl-1) sulfone **18**.

Mode opératoire identique à 16 avec 0,8 g (0,005 mole) de phényl, éthynyl sulfone, et 3 cm³ de la solution aqueuse d'éthylamine.
F = 98° (chloroforme-pentane);
poids = 0,88 g; Rdt = 84 %.

Analyse $C_{10}H_{13}NO_2S$:

Calc. %: C 56,80 H 6,20 S 15,18 N 6,63
Tr. : 56,5 6,0 15,2 7,0.

IR : νcm⁻¹ 3 360 et 3 400 (— N — H) 1 630 (— C = C —).

Thioéthers du type **7**.

Ethylthioéthylène **19**.

27 g (0,25 mole) de bromure de vinyle sont ajoutés à une solution refroidie de 0,30 mole d'éthanethiolate dans 150 cm³ d'alcool absolu placée dans une bombe réactionnelle. 1 g de diphénylamine (inhibiteur de polymérisation) est également ajouté avant la fermeture de la bombe qui est ensuite chauffée 44 h à 100°. L'extraction est faite au pentane après addition d'un litre d eau. La solution organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est chassé.
Eb/760 = 92°; poids = 13,5 g; Rdt = 61 %.

Phénylthioéthylène **20**.

Opération à partir de 64,2 g (0,6 mole) de bromure de vinyle, 0,7 mole de benzènethiolate de sodium et 500 cm³ d alcool absolu. Mode opératoire identique à 19 avec une température de réaction de 135°.
Eb/3 = 82°; poids = 70,4 g; Rdt = 86 %.

Ethylthioacéthylène **21**.

80 g (0,5 mole) de brome en solution dans 50 cm³ de pentane sec sont ajoutés goutte à goutte à une solution refroidie à — 15° de 44 g (0,5 mole) d'éthylthioéthylène, 150 cm³ de pentane sec et 100 cm³ d'éther anhydre. La température est maintenue à — 10°. Parallèlement, 2 moles d'amidure de sodium dans 700 cm³ d'ammoniac liquide sont préparées dans un second ballon réactionnel. La solution d'éthylthio-1, di-bromo-1,2 éthane est ajoutée lentement à la solution d'amidure refroidie à — 55-60°. L'introduction terminée, l'agitation est maintenue 2 h à la température d'ébullition de l'ammoniac. Après addition de chlorure d'ammonium, le mélange réactionnel est versé dans l'eau glacée. L'extraction est faite au pentane. Après séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est chassé. Distillation à la colonne à bande tournante.
Eb/760 = 93°; poids = 29,5 g;
Rdt = 68 %; C ≡ CH = 95-96 %.

Phénylthioacétylène **22**.

Mode opératoire identique à 21 à partir de 66 g (0,41 mole) de brome, 54,5 g (0,4 mole) de phénylthioéthylène et 2 moles d'amidure de sodium.
Eb/0,8 = 48; poids = 40,5 g;
Rdt = 76 %; C ≡ CH = 99,5 %.

Alcools du type **5**.

Phénylthio-4, p-nitrophényl-1, phényl-1, ol-1, butyne-2 **23**.

2,7 g (0,012 mole) de mononitro-4 benzophénone en solution dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 0,018 mole de bromure de phénylthio-3, propyne-1 yl-1

magnésium en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. L'introduction terminée le mélange réactionnel est chauffé 30 mn à 40°, puis hydrolysé par un mélange glace-eau acidulée. Après extraction à l'éther et sèchage sur sulfate de sodium, le solvant est chassé.

F = 81° (essence-benzène 9 : 1); poids = 3,9 g; Rdt = 86 %.

Analyse $C_{22}H_{17}NO_3S$: Calc. % : C 70,38 H 4,57 S 8,54
Tr. : 70,6 4,3 8,5.

Phénylthio-1, méthyl-4, ol-4, pentyne-2 **24**.

Mode opératoire identique à 23 à partir de 0,06 mole de bromure de phénylthio-3 propyne-1, yl-1 magnésium, 7 g (0,12 mole) d'acétone sèche.

Eb/10^{-2} = 92°; poids = 5,9 g; Rdt = 48 %.

Analyse $C_{12}H_{14}OS$: Calc. % : C 69,85 H 6,84 S 15,55
Tr. : 69,9 6,9 15,7.

Ethylthio-1, méthyl-4, ol-4, pentyne-2 **25**.

Mode opératoire identique à 23 à partir de 0,1 mole de bromure d'éthylthio-3, propyne-1, yl-1 magnésium et 8,5 g d'acétone sèche.

Eb/0,5 = 77°; poids = 10,2 g; Rdt = 65,5 %.

Analyse $C_8H_{14}OS$: Calc. % : C 60,70 H 8,92 S 20,26
Tr. : 60,8 8,7 20,1.

Ethylthio-4, diphényl-1,1 ol-1, butyne-2 **26**.

Mode opératoire identique à 23 à partir de 0,1 mole d'éthylthio-1, propyne-2 et 16 g (0,09 mole) de benzophénone.

Eb/10^{-3} env. = 175-180°;
poids = 15,9 g; Rdt = 62 %.

Analyse $C_{18}H_{18}OS$: Calc. % : C 76,52 H 6,42 S 11,35
Tr. : 76,4 6,5 11,1.

Phénylthio-4, biphénylène-1,1 ol-1, butyne-2 **27**.

Mode opératoire identique à 23 à partir de 0,02 mole de bromure de phénylthio-3 propyne-1, yl-1 magnésium et 3,6 g (0,02 mole) de fluoréonone. L'huile obtenue est chromatographiée sur colonne d'alumine CBL1.

— fraction éluée au benzène : halochromie jaune (SO_4H_2) : fluorénone;

— fraction éluée à l'éther : halochromie rose saumon (SO_4H_2) : alcool 27.

F = 74° (essence); poids = 2,85 g; Rdt = 44 %.

Analyse $C_{22}H_{16}OS$: Calc. % : C 80,44 H 4,92 S 9,77
Tr. : 80,6 5,0 9,9.

Phénylséléno-1, méthyl-4, ol-4, pentyne-2 **28**.

Mode opératoire identique à 23 à partir de 0,04 mole de bromure de phénylséléno-3 propyne-1, yl-1 magnésium et 6 g d'acétone sèche.

Eb/1 = 128°; poids = 6,8 g; Rdt = 71 %.

Analyse $C_{12}H_{14}SeO$: Calc. % : C 56,92 H 5,58
Tr. : 56,7 5,8.

Alcools du type **6**.

Éthylthio-1, méthyl-3, ol-3, butyne-1 **29**.

22,4 g (0,4 mole) de potasse sèche sont ajoutés par petites fractions à une solution refroidie à 5° de 8 g (0,14 mole) d'acétone sèche, 8,4 g (0,1 mole) d'éthylthioacétylène et 100 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. L'agitation du mélange réactionnel est maintenue ensuite pendant 1 h à 20°. La solution est versée dans un mélange glace-eau acidulée puis extraite à l'éther; la fraction éthérée est lavée au bicarbonate de sodium puis séchée sur sulfate de sodium, Enfin, le solvant est chassé.

Eb/15 = 94°; poids = 12 g; Rdt = 82 %.

Éthylthio-3, diphényl-1,1, ol-1, propyne-2 **30**.

Mode opératoire identique à 29 à partir de 2,65 g (0,03 mole) d'éthylthioacétylène, 4 g (0,022 mole) de benzophénone et 5 g (0,088 mole) de potasse sèche.

Eb/10^{-3} env. = 168-172°; poids = 4,2 g; Rdt = 73 %.

Analyse $C_{17}H_{16}OS$: Calc. % : C 76,18 H 6,39 S 11,96
Tr. : 76,0 6,1 11,8.

Éthylthio-3, di-(p-bromophényl)-1,1, ol-1, propyne-2 **31**.

Mode opératoire identique à 29 à partir de 0,4 g (0,0046 mole) d'éthylthioacétylène, 1,2 g (0,0035 mole) de *p.p'*dibromobenzophénone et 0,8 g (0,014 mole) de potasse sèche.

F = 72° (essence); poids = 0,76 g; Rdt = 51 %.

Analyse $C_{17}H_{14}Br_2OS$: Calc. % : C 47,93 H 3,31 S 7,53
Tr. : 48,2 3,5 7,8.

Éthylthio-3, di-biphénylène-1,1, ol-1, propyne-2 **32**.

Mode opératoire identique à 29 à partir de 3 g (0,035 mole) d'éthylthioacétylène, 5,4 g (0,03 mole) de fluorénone et 6,7 g (0,12 mole) de potasse sèche.

Eb/10^{-3} env. = 188-190°; poids = 5 g; Rdt = 63 %.

Analyse $C_{17}H_{14}OS$: Calc. % : C 76,67 H 5,31 S 12,04
Tr. : 76,5 5,2 12,1.

Éthylthio-(diphénylméthylène-9, dihydroanthranyl-10) éthyne **33**.

Mode opératoire identique à 29 à partir de 0,43 g (0,005 mole) d'éthylthioacétylène, 1,25 g (0,003 5 mole) d'anthrafuchsone et 0,8 g (0,014 mole) de potasse sèche.

F = 186° (benzène-essence 1 : 2);
poids = 0,98 g; Rdt = 63 %.

Analyse $C_{31}H_{24}OS$: Calc. % : C 83,76 H 5,44 S 7,22
Tr. : 83,9 5,4 6,7.

Phénylthio-1, méthyl-3, ol-3, butyne-1 **34**.

6 g (0,1 mole) d'acétone sèche sont ajoutés goutte à goutte, entre 20-25°, à 0,06 mole de bromure de phénylthioéthynyl magnésium dans 15 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. L'agitation est ensuite maintenue pendant une nuit à température ambiante. Après hydrolyse et extraction à l'éther, la fraction éthérée est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est chassé.

Eb/10^{-2} = 90°; poids = 5,7 g; Rdt = 50 %.

Analyse $C_{11}H_{12}OS$: Calc. % : C 68,70 H 6,29 S 16,67
Tr. : 68,9 6,5 16,8.

Acides du type **8**.

Phénylthio-4, butyne-2, oïque **35**.

10 g de carboglace sont ajoutés à 0,048 mole de bromure de phénylthio-3, propyne-1, yl-1 magnésium. Le mélange est agité dans une bombe pendant 12 h. Après hydrolyse par un mélange glace-eau acidulée, la solution est extraite à l'éther. La fraction éthérée est séchée sur chlorure de calcium, puis le solvant est chassé.

F = 72° (éther de pétrole); poids = 3,8 g;
Rdt = 41,5 %; dosage — COOH = 100 %,

Analyse $C_{10}H_8O_2S$: Calc. % : C 62,48 H 4,20 S 16,68
Tr. : 62,6 4,1 16,8.

Infra-rouge ν cm^{-1} 1 670 (— COOH) 2 220 (— C ≡ C —).

Terbutylthio-4, butyne-2, oïque **36**.

Mode opératoire identique à 35 à partir de 10 g de carboglace et 0,048 mole de bromure de tétrbutylthio-3, propyne-1, yl-1 magnésium.

F = 63° (éther de pétrole); poids = 4,3 g;
Rdt = 50 %; dosage — COOH = 100 %.
IR : ν cm^{-1} 1 660 (— COOH) 2 200 (— C ≡ C —).

Analyse $C_8H_{12}O_2S$: Calc. % : C 55,80 H 7,02 S 18,62
Tr. : 55,8 7,1 18,6.

Cétones du type **9**.

Phénylthio-propanone **37**.

10 g (0,068 mole) de phénylthio-1, propyne-2 sont versés dans une solution comprenant 150 cm³ de méthanol, 1 g de sulfate mercurique, 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et 1 cm³ d'eau.

Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 3 h. Il est versé ensuite dans 300 cm³ d'eau et extrait à l'éther. La fraction éthérée est séchée sur chlorure de calcium, puis le solvant est chassé.

F = 37,5° (éther de pétrole); poids = 7,8 g; Rdt = 70 %.

IR : ν cm⁻¹ 1 700 (>C = O).

Lauroylthio-propanone **38**.

Mode opératoire identique à **37** à partir de 5 g (0,021 mole) de lauryolthio-1, propyne-2, 75 cm³ de méthanol, 0,5 g de sulfate mercurique ,0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré et 0,5 cm³ d'eau.

Eb/0,5 = 140°; F = 31,5° (pentane à froid);
poids = 2,38 g; Rdt = 67 %.

Analyse $C_{15}H_{30}OS$: Calc. % : C 69,70 H 11,7
Tr. : 69,4 11,5.

IR : ν cm⁻¹ 1 710 (>C = O).

Bromo-1 acétyléniques du type **11**.

Éthylthio-3, bromo-1, propyne-1 **39**.

Opération à partir de 6,2 g (0,1 mole) d'éthanethiol, 1,84 g (0,08 at.) de sodium et 20 g de dibromo-1,3 propyne. Mode opératoire identique à la préparation de l'éthylthio-1, propyne-2 [2]. Seule différence, l'extraction est faite à l'éther.

Eb/2 = 48°; poids = 6,4 g; Rdt = 36 %.
Pureté par dosage de brome : 99 %.

Phénylthio-3, bromo-1, propyne-1 **40**.

Mode opératoire identique à 39 à partir de 13 g (0,118 mole) de benzènethiol, 2,3 g (0,1 at.) de sodium et 22,8 g (0,11 mole) de dibromo-1,3 propyne.

Eb/0,5 = 98°; poids = 8,1 g; Rdt = 35 %.
Pureté par dosage de brome : 99 %.

Composes diacétyléniques.

Éthylthio-1, méthyl-6, ol-6, heptadiyne-2,4 **41**.

Dans un récipient muni d'un agitateur efficace on introduit 3 g (0,035 mole) de méthyl-3, ol-3, butyne-1, 9 cm³ d'éthylamine en solution aqueuse à 33 %, 50 mg de chlorure cuivreux, 150 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine et 50 cm³ de méthanol. Après homogénéisation, 5,6 g (0,03 mole) d'éthylthio-3, bromo-1, propyne-1 sont ajoutés goutte à goutte entre 20 et 30°. Après retour à température ambiante, 0,5 g de cyanure de potassium sont introduits pour détruire l'excès de composé cuivreux. La solution est ensuite versée dans l'eau et extraite à l'éther.

Eb/10⁻³ env. = 100-105°; F = 49° (pentane);
poids = 3,8 g; Rdt = 70 %.

Analyse $C_{10}H_{14}OS$: Calc. % : C 65,91 H 7,74 S 17,60
Tr. : 66,0 7,6 17,5.

Phénylthio-1, méthyl-6, ol-7, heptadiyne-2,4 **42**.

Mode opératoire identique à 41 à partir de 5,5 g (0,074 mole) de méthyl-3, ol-3, butyne-1, 18 cm³ d'éthylamine, 100 mg de chlorure cuivreux, 250 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine et 11,4 g (0,05 mole) de phénylthio-3, bromo-1, propyne-1.

Eb/10⁻³ env. = 130-135°; poids = 8,9 g; Rdt = 81,5 %.

Phénoxy-1, méthyl-6, ol-6 heptadiyne-2,5 **43**.

Opération à partir de 6,6 g (0,05 mole) de phénoxy-1, propyne-2, 14 cm³ de la solution d'éthylamine, 100 mg de chlorure cuivreux, 250 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine, 9 g de bromo-1, méthyl-3 butyne-1, ol-3 et 35 cm³ de méthanol, 15 cm³ de tétrahydrofuranne. Mode opératoire identique à 41 avec une durée d'agitation de 24 h à température ambiante.

Eb/2 = 110°; poids = 7,3 g; Rdt = 68 %.

Analyse $C_{14}H_{14}O_2$: Calc. % : C 78,5 H 6,55
Tr. : 78,2 6,7.

Éthylthio-5, phényl-1, pentadiyne-1,3 **44**.

Mode opératoire identique à 41 à partir de 3,6 g (0,035 mole) de phénylacétylène, et 5,4 g (0,03 mole) d'éthylthio-3, bromo-1, propyne-1.

Eb/10⁻³ env. = 113-116°; poids = 4,7 g; Rdt = 78 %.
Caractérisé par son sulfoxyde :

Éthylthio-(phényl-1, pentadiyne-1,3, yl sulfoxyde **45**.

1 g d'éthylthio-5, phényl-1, pentadiyne-1,3 est oxydé par 6 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes dans 5 cm³ d'acide acétique pendant 1 h entre 20 et 30°. L'extraction est identique à celle utilisée pour les sulfones.

F = 67° (éther de pétrole); poids = 0,65 g; Rdt = 62 %.

Analyse $C_{13}H_{12}OS$: Calc. % : C 72,20 H 5,59 S 14,83
Tr. : 71,7 5,5 14,6.

IR: ν cm⁻¹ 2 250 (— C ≡ C) et 1 020 (— S → O)

Éthylthio-1, pentadiyne-1,3, **46**.

3 g du composé 41 et 250 mg de potasse sèche sont chauffés sous un vide de 15 à 20 mm dans un petit appareil à distiller. La fraction passant entre 82-90° est recueillie et l'opération est renouvelée une deuxième fois sur la même quantité. Les deux fractions sont mélangées, séchées sur chlorure de calcium, puis distillées.

Eb/3 = 62°; poids = 2,7 g; Rdt = 67 %.

Analyse C_7H_8S : Calc. % : C 67,65 H 6,50
Tr. : 67,9 6,4.

Phénylthio-1, pentadiyne-1,3 **47**.

Mode opératoire identique à 46 à partir de 2 g de composé 42 et 200 mg de potasse sèche sous un vide de 10⁻³ mm environ.

Eb/10⁻³ env. = 65-68°; poids = 2,2 g; Rdt = 55 %.

Analyse $C_{11}H_8S$: Calc. % : C 76,70 H 4,69 S 18,62
Tr. : 76,3 4,8 18,6.

Éthoxy-1, pentadiyne-2,4 **48**.

Opération à partir de 6 g (0,04 mole) d'éthoxy-1, méthyl-6, ol-6, heptadiyne-2,4 (21), 250 mg de potasse sèche et 1 g de benzophénone.

Eb/20 = 43°; poids = 2,9 g; Rdt = 68 %.
Pureté par dosage — C ≡ CH = 100 %.

Bibliographie.

(1) J. F. Arens, *Advances in Org. Chem.*, 1960, **2**, 117.
(2) G. Pourcelot et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3016.
(3) L. Brandsma, P. P. Montijn et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1963, **82**, 1115.
(4) P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. Van Boom, H. J. T. Bos L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 271.
(5) G. W. Cooklin et R. C. Morris, U.S.P. 270714, 1955.
(6) G. Schrader, Farbenfabrik Bayer, Ger. 1063148.
(7) H. Normant et R. Mantione, *C. R. Acad. Sci.*, 1964, **59**, 1635.
(8) J. H. Van Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 31.
(9) L. Brandsma, Miss C. Jonker et M. H. Berg., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1965, **84**, 560.
(10) L. Brandsma, H. E. Wijers et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1963, **82**, 1040.
(11) G. Pourcelot, P. Cadiot et A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1630.
(12) G. Pourcelot, Thèse, Paris, Juin 1961.
(13) W. E. Parham et A. C. Stright, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 4783.
(14) C. J. M. Stirling, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 5856.
(15) G. Pourcelot, M. Lequan, M. P. Simonnin et P. Cadiot. *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1278.
(16) J. F. Arens, T. Doornbos et M. M. Boudakian, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1965, **75**, 481.
(17) W. E. Truce et H. Hill, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2760.
(18) F. Montanari, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 1956, p. 1455.
(19) A. Delisle, A **260**, 250.

(20) J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, J. Bonnema, J. W. Greidanus et J. H. Van den Hende, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1956, **75**, 1459.
(21) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 819.
(22) G. Pourcelot et G. Georgoulis, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 866.
(23) G. Pourcelot, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 2847.
(24) M. L. Martin, R. Mantione et G. J. Martin, *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 4205.
(25) S. Prevost, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1742.
(26) R. C. Pinck, R. Pratt et C. J. M. Stirling, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 5714.
(27) L. Maioli et G. Modena, *Ricerca Sci.*, 1959, **29**, 1931.
(28) J. F. Arens et H. G. Volger, *Proc. Kom. Wed. Akad. Wet.*, 1957, p. 43.
(29) H. J. Boonstra et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 1960, **79**, 856.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France.*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 3e trimestre 1966
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France